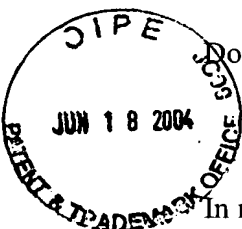


IFa



Docket No.: 163-539

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
PATENT OPERATIONS

In re Application of:)
)
Marco Olper, et al) Group Art Unit: --
)
Serial No.: 10/798,143) Examiner: --
)
Filed: March 11, 2004)

For: **PROCESS FOR RECOVERING METALS, IN PARTICULAR PRECIOUS METALS FROM ELECTRONIC SCRAP**

New York, NY 10036
June 16, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

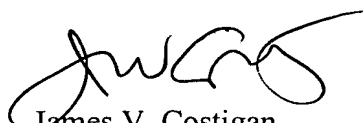
SIR:

In the matter of the above-identified application and under the provisions of 35 U.S.C. §119 Inventor(s) claim the benefit of the following prior applications:

| | | |
|-----------------------------|---|---------------------------|
| Application(s) filed in | : | Italy |
| In the name of Applicant(s) | : | Marco Olper, et al |
| Application No(s). | : | MI 2003 A 000468 |
| Filed | : | March 12, 2004 |

Pursuant to the Claim to Priority, Applicant(s) submit duly certified copy of said foreign application.

Respectfully submitted,

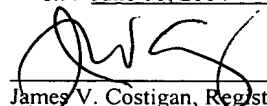

James V. Costigan
Registration No. 25,669

HEDMAN & COSTIGAN, P.C.
1185 Avenue of the Americas
New York, NY 10036-2646
(212) 302-8989

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

on : June 16, 2004


James V. Costigan, Registration No. 25,669

Serial #10/798,143

MODULARIO
LCA - 101



Mod. C.E. - 1-4-7

Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: *Invenzione Industriale*
N. MI2003 A 000468



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **19 MAR. 2004**

IL FUNZIONARIO

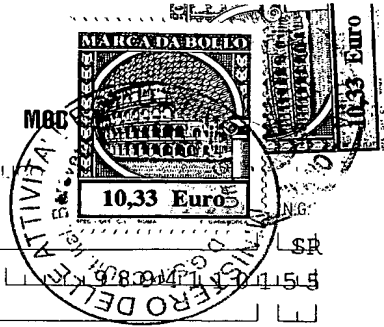
Giampietro Carlotta

Giampietro Carlotta

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE - DEPOSITO RISERVE - ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENGITEC S.R.L.
 Residenza MILANO codice 98041155
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome COLETTI Raimondo e altri cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza ING. BARZANO' & ZANARDO MILANO S.p.A.
 via BORGONUOVO n. 10 città MILANO cap 20121 (prov) M

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____

PROCESSO PER RECUPERARE METALLI, IN PARTICOLARE METALLI PREZIOSI, DAI ROTTAMI
DI ELETTRONICA

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____/_____/_____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) OLPEP MARCO 3) COSSALI SILVANO
 2) MACCAGNI MASSIMO 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato S/R

1) _____/_____/_____/_____/_____
 2) _____/_____/_____/_____/_____

| SCIoglimento RISERVE | |
|----------------------|----------------|
| Data | N° Protocollo |
| ____/____/____ | ____/____/____ |
| ____/____/____ | ____/____/____ |

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI. denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 131 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ...
 Doc. 2) ☒ PROV n. tav. 101 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) ...
 Doc. 3) ☒ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale ...
 Doc. 4) ☒ RIS designazione inventore ...
 Doc. 5) ☒ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano ...
 Doc. 6) ☒ RIS autorizzazione o atto di cessione ...
 Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

| SCIoglimento RISERVE | |
|----------------------|----------------|
| Data | N° Protocollo |
| ____/____/____ | ____/____/____ |
| ____/____/____ | ____/____/____ |
| ____/____/____ | ____/____/____ |
| ____/____/____ | ____/____/____ |

8) attestati di versamento, totale Euro DUECENTONOVANTUNO/80 obbligatorio

COMPILATO IL 11/03/2003 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) [firma] I MANDATARI (firma per sé e per gli altri)

CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MT2003A 000468 Reg. A.

L'anno DUEMILATRE il giorno DODICI del mese di MARZO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 09 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE _____

IL DEPOSITANTE [firma]



L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

12 03 2003

NUMERO DOMANDA

MI2003A 000468

REG. A

DATA DI DEPOSITO

12/03/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

12/03/2003

D. TITOLO

"Processo per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, dai rottami di elettronica".

L. RIASSUNTO

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, da rottami di elettronica, comprendente una fase di lisciviazione in cui i rottami di elettronica sono trattati con una soluzione di lisciviazione a base di cloruro rameico ed un cloruro alcalino per ottenere lo scioglimento dei metalli esposti a detta soluzione, ad eccezione dell'oro, ed una successiva fase di recupero dell'oro in forma solida.



M. DISEGNO

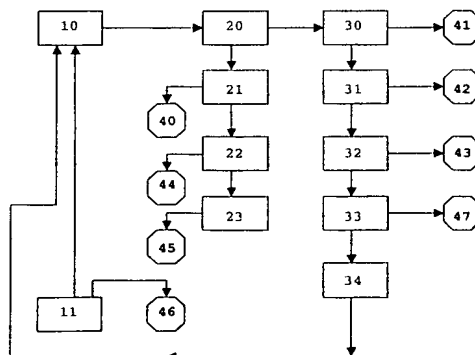


FIGURA 1

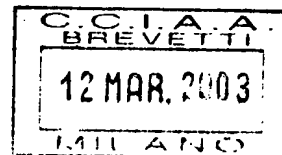
MI 2003 A 0 00 4 6 8

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: Engitec S.r.l.

di nazionalità: italiana

con sede in: Milano MI



La presente invenzione si riferisce a un processo per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, dai rottami di elettronica.

In particolare la presente invenzione si riferisce a un processo idoneo al recupero di metalli preziosi quali Oro e Argento, e di altri metalli quali Rame, Alluminio, Stagno, Zinco, Nichel e Piombo dai rottami di elettronica, realizzando una separazione della componentistica e dell'oro in forma solida.

Il settore tecnico di applicazione della presente invenzione è quello del riciclo dei rottami di elettronica, in particolare il recupero dei metalli in essi contenuti.

In questi ultimi anni, tale settore ha assunto una sempre maggiore importanza, dovuto all'aumento dei volumi da trattare e allo sviluppo di tecnologie che consentono di recuperare sia metalli preziosi, quali ad esempio oro, argento, sia metalli non nobili quali ad esempio rame, alluminio, ferro, nichel,

piombo, stagno e zinco.

Attualmente le tecniche di recupero prevedono che i rottami elettronici siano macinati fino al raggiungimento di un taglio di qualche millimetro e successivamente vengano separate meccanicamente e magneticamente frazioni ricche in metalli, fra cui soprattutto il rame.

Le frazioni metalliche vengono in gran parte integrate nel ciclo produttivo del rame, prima della fusione degli anodi utilizzati in seguito per la raffinazione elettrolitica di tale metallo. Dai fanghi anodici, caratteristici di questo tipo di processo di raffinazione, si ottengono poi i metalli preziosi, fra i quali soprattutto oro e argento, mediante processi ben noti.

Un esempio tipico di processo di raffinazione è dato da Rönnskär Smelter della Boliden.

In questo ambito i rottami di elettronica sono alimentati nel forno Kaldo e il metallo così prodotto viene aggiunto nel convertitore insieme al rame proveniente dallo smelter, entrando quindi nella filiera classica di produzione del rame. Dal convertitore si passerà poi al forno ad anodi dove sono prodotti anodi di rame che alimentano la cella di raffinazione elettrolitica. In questa unità sono

prodotti catodi di rame elettrolitico mentre dai fanghi anodici prodotti vengono estratti in seguito i metalli preziosi (T. Lehner, J. Wiklund, "The New Rönnskär Smelter"; Proceeding of EMC 2001, Volume 1, September 18-21st, 2001; Friedrichshafen, Germany; Pag. 49-59).

Una parte dei metalli preziosi viene anche dispersa nelle frazioni a base polimerica, oltre che nelle frazioni metalliche, e viene quindi persa.

Bisogna inoltre considerare che, nei processi termici utilizzati per la produzione di anodi di rame, l'eventuale presenza nelle frazioni metalliche di materiale polimerico di tipo ignifugo, contenente quindi discreti quantitativi di elementi alogeni, porta alla formazione di diossine (N. Menad, B.Björkman, S. Zhang and E. Forsberg, "Thermodynamic Conditions for the Formation of Dioxin during the Recycling of Non Ferrous Metals from Electric and Electronic Scrap"; Proceedings of EPD Congress 1998 Ed. B.Mishra; The Minerals and Materials Society; February 16-19th, 1998; San Antonio, Texas, U.S.A.; pag. 657-673).

Attualmente con i metodi di recupero tradizionalmente utilizzati è quindi indispensabile realizzare la macinazione dei rottami di elettronica

al fine di ridurli a pezzature molto ridotte.

Questa operazione presenta l'inconveniente di essere molto costosa e poco selettiva e di necessitare di sistemi di separazione a valle che, talvolta, diventano molto problematici da gestire.

Il risultato finale prevede l'ottenimento di frazioni a base metallica e a base polimerica.

Un grave inconveniente è costituito dal fatto che nelle frazioni a base metallica possono essere presenti parti polimeriche, in alcuni casi ignifughe, che nel caso di un processo termico, come si verifica per la produzione di anodi di rame, possono portare alla produzione di diossine.

D'altronde le operazioni di macinazione sono realizzate poiché i sistemi di recupero attuali non consentono una separazione efficace della componentistica.

Inoltre il recupero dei metalli preziosi nei sistemi sopra detti è solo parziale perché una parte viene persa durante la separazione delle frazioni metalliche e polimeriche.

Uno degli scopi della presente invenzione è quello di realizzare un processo per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, dai rottami di elettronica che preveda una selettività di



recupero dei metalli preziosi quali oro ed argento.

Un altro scopo della presente invenzione consiste nel realizzare un processo per recuperare metalli dai rottami di elettronica che consenta una semplice ma efficace separazione della componentistica.

Ancora un altro scopo è quello di provvedere un processo per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, dai rottami di elettronica, riducendo al minimo necessario le operazioni di macinazione e l'emissione nell'ambiente di sostanze inquinanti o tossiche.

Un ulteriore scopo dell'invenzione è quello di realizzare un processo per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, dai rottami di elettronica che sia di semplice realizzazione ed economicamente vantaggioso.

Alla luce di questi scopi e di altri ancora che risulteranno più evidenti in seguito viene fornito, in accordo ad un primo aspetto della presente invenzione un processo per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, dai rottami di elettronica comprendente il trattamento dei rottami, interi o grossolanamente macinati, con una soluzione acida di cloruro rameico ed uno o più cloruri

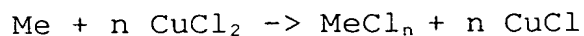
alcalini, in accordo all'allegata rivendicazione 1.

Ulteriori caratteristiche dell'invenzione sono evidenziate dalle rivendicazioni successive.

In particolare, l'invenzione prevede il recupero di metalli attraverso il trattamento di rottami di elettronica quali i circuiti stampati aventi tutti i componenti e i connettori ancora installati.

In accordo ad una forma di realizzazione, il processo dell'invenzione prevede la lisciviazione dei metalli da parte delle soluzioni di cloruro rameico.

Si è verificato che le soluzioni di cloruro rameico, in presenza di un alogenuro alcalino, in particolare cloruro di sodio e/o potassio svolgono un'azione complessante e quindi stabilizzante delle specie metalliche in soluzione, determinando lo scioglimento dei metalli contenuti nei rottami, eccetto l'oro. Convenientemente, la reazione interessata è la seguente:



in cui Me comprende Fe, Zn, Pb, Ni, Co, Sn ed altri metalli. Specificatamente, una mole di metallo, scelto ad esempio tra Fe, Zn, Pb, Ni, e Co, può reagire con n moli di cloruro rameico CuCl_2 , formando una mole del relativo cloruro metallico e n moli di cloruro rameoso CuCl .

Una soluzione comprendente alogenuri alcalini secondo l'invenzione consente di portare in soluzione anche ulteriori metalli quali argento e rame. Detta soluzione a base di alogenuri alcalini risulta essere particolarmente efficace quando comprende almeno un ossidante.

Nonostante sia presente nei rottami elettronici in quantità inferiori rispetto agli altri metalli l'oro rappresenta il maggior valore contenuto in essi, dato il suo elevato prezzo.

Dalle analisi effettuate sui rottami di elettronica si è verificato che l'oro è presente nei contatti, quali ad esempio quelli relativi ai circuiti stampati e alle spine di connessione, e nei chips. Generalmente, la frazione di oro risulta equamente suddivisa tra i contatti, 50 % circa, e i chips per il restante 50 %.

Successivamente al trattamento dei rottami di elettronica con una soluzione acida di cloruro rameico, in presenza di uno o più cloruri alcalini, sono quindi estratti altri valori metallici che possono essere recuperati attraverso procedimenti noti, dopodiché la soluzione viene rigenerata per poi essere riciclata e quindi riutilizzata ancora nell'unità di dissoluzione dei metalli, attraverso

una semplice ossidazione all'aria.

Secondo una forma di realizzazione viene preparata una soluzione di cloruro rameico con uno o più cloruri alcalini, avente un pH acido, convenientemente compreso tra 0 e 3, preferibilmente tra 0,5 e 2, ed avente un contenuto variabile di cloruro rameico (CuCl_2), posto nell'intervallo di 20 gr/l - 50gr/l, preferibilmente 35 g/l.

L'effetto complessante viene rafforzato dalla presenza di cloruri alcalini, quali NaCl e KCl in funzione di 100 g/l - 250g/l preferibilmente 150 g/l.

I rottami di elettronica, interi o grossolanamente macinati, vengono quindi immersi in detta soluzione acida di cloruro rameico ad una temperatura compresa fra 50 °C e 105 °C, preferibilmente fra 70 e 90 °C per un tempo di 1 - 5 h, preferibilmente tra 1 e 3 h, con conseguente attacco e dissoluzione delle parti metalliche esposte alla soluzione, costituite in maggior parte dai contatti non protetti da verniciatura polimerica. Come risultato di questa operazione, si ottiene il distacco dai rottami di tutti i componenti elettronici, che di solito sono protetti da una verniciatura polimerica resistente ad attacchi acidi e ossidanti, il recupero delle schede pulite con le



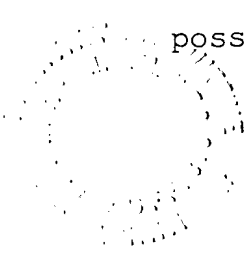
piste di rame protette dalla verniciatura, il recupero di altre parti plastiche relative soprattutto ai connettori, e infine l'oro dei contatti in forma di scagliette disperse in una polvere fine inerte e la soluzione contenente una miscela di metalli tra cui i più importanti sono rame, argento, stagno, e ferro.

Dopo vagliatura si ottengono una parte liquida contenente una sospensione di polvere fine inerte e scagliette di oro nel sottovaglio e una parte solida nel sopravaglio.

Convenientemente, la parte liquida viene filtrata ottenendo, con questa semplice operazione, la separazione della polvere di oro, che rappresenta circa il 50 % dell'oro contenuto nei rottami trattati, insieme ad una polvere fine inerte.

Vantaggiosamente, dalla parte solida si ottengono invece per flottazione una frazione ricca in plastica, ossia le schede pulite e le altre parti plastiche, e di vari componenti.

Dalla separazione dei componenti, convenientemente realizzata attraverso sistemi magnetici e/o ad Eddy Currents (correnti disperse), e in seguito attraverso uno screening dimensionale, possono essere recuperati i chips che contengono la



rimanente quantità di oro, accompagnata da altro rame.

I chips separati vengono successivamente macinati, anche non in maniera fine, in modo tale da poter esporre la parte metallica in essa contenuta, per poter recuperare la rimanente quantità di oro presente attraverso una ulteriore immersione nella soluzione di cloruro rameico.

Nella soluzione possono essere introdotte anche eventuali parti molto ricche in rame dei componenti elettronici macinati, per recuperare anche la quantità di questo metallo in esse contenuta.

Dalla soluzione filtrata vengono fatti precipitare i metalli rimanenti in essa disciolti, che vengono in seguito estratti con metodi tradizionali.

Tipicamente, la soluzione viene trattata in un reattore nel quale, attraverso un sistema di gorgogliamento di aria, la soluzione stessa viene ossidata per essere nuovamente in grado di svolgere la funzione lisciviante e viene poi immessa nuovamente nell'unità di dissoluzione.

L'ossidazione, che viene preferibilmente condotta ad una temperatura superiore a quella ambiente, vantaggiosamente nell'intervallo di 70-90°,

più preferibilmente a circa 80°C, porta alla precipitazione di ferro e stagno, come ossidi, che vengono recuperati per filtrazione.

Tipicamente, l'acqua persa per evaporazione viene ripristinata attraverso l'aggiunta di acqua bollente. Convenientemente, il precipitato ottenuto filtrando la soluzione viene lavato con una soluzione diluita di cloruri prima, poi con acqua calda ed infine essiccato.

I liquidi di lavaggio possono essere quindi raccolti nella soluzione ossidata finale.

Le caratteristiche ed i vantaggi di un processo per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, dai rottami di elettronica secondo la presente invenzione risulteranno maggiormente evidenti dalla descrizione seguente, esemplificativa e non limitativa, riferita ai disegni schematici allegati nei quali:

la figura 1 raffigura uno schema a blocchi che esemplifica una forma di realizzazione del processo di recupero dei metalli dell'invenzione.

Con riferimento alla figura 1, viene mostrato uno schema a blocchi che illustra le fasi principali di realizzazione di un processo di recupero di metalli dai rottami di elettronica.

In particolare, viene definita l'unità di dissoluzione 10 comprendente una soluzione acida lisciviante di cloruro rameico e di cloruri alcalini, preferibilmente NaCl, in cui vengono immersi i rottami di elettronica, interi o grossolanamente macinati. L'unità di dissoluzione è connessa ad una unità di vagliatura 20, a sua volta collegata alla unità di filtrazione 21, e alla unità di separazione per flottazione 30, mediante mezzi di connessione. L'unità di filtrazione 21 è collegata ad una unità di recupero dell'argento 22 che a sua volta porta ad una unità di recupero del rame 23, collegata alla unità di rigenerazione del lisciviante 11 che è collegata all'unità di dissoluzione 10, mediante mezzi di connessione.



In figura viene poi illustrata una unità di separazione per flottazione 30 connessa all'unità di separazione magnetica 31, a sua volta collegata alla unità di separazione con correnti disperse 32, collegata a sua volta alla unità di separazione dimensionale 33, che avviene con sistemi meccanici. L'unità 33 è poi collegata all'unità di macinazione dei chips 34, a sua volta collegata anch'essa all'unità di dissoluzione 10.

Le unità precedentemente descritte sono connesse

tra loro mediante mezzi comuni di connessione quali ad esempio, nastri trasportatori, unità di connessioni mobili, condotti atti al trasferimento di soluzioni chimiche ed altri mezzi noti agli esperti della tecnica.

In accordo ad una forma di realizzazione, i rottami di elettronica, sono alimentati nell'unità di lisciviazione 10 che contiene una soluzione lisciviante comprendente cloruro rameico ed uno o più cloruri alcalini disciolti.

Al termine della fase di lisciviazione in cui sono trattate principalmente le parti metalliche esposte, la soluzione lisciviante comprendente cloruro rameico e un cloruro metallico, viene trasferita nell'unità di vagliatura 20 in cui vengono separate la soluzione lisciviante insieme ad una polvere fine inerte contenente oro 40 che passano all'unità di filtrazione 21, dalle altre parti solide che passano all'unità di separazione per flottazione 30.

Vantaggiosamente, nella unità di filtrazione 21 viene separata e recuperata la polvere fine inerte contenente oro 40 dalla soluzione lisciviante che passa poi alla unità di recupero dell'argento 22. In questa unità viene fatto precipitare e recuperato

l'argento 44 dalla soluzione lisciviante che passa in seguito all'unità di recupero del rame 23. In questa unità, come nella unità precedente, viene fatto precipitare il rame dalla soluzione che viene portata di seguito nell'unità di rigenerazione del lisciviante 11. Convenientemente, in questa unità viene fatta gorgogliare aria nella soluzione con conseguente formazione di un precipitato 46, consistente in ossido di ferro e di stagno, che vengono recuperati per filtrazione. La soluzione ossidata e depurata per filtrazione del precipitato è nuovamente in grado di svolgere la funzione di lisciviante e viene quindi immessa nuovamente nell'unità di dissoluzione 10.

Nella unità di separazione per flottazione 30 dalle parti solide, provenienti dall'unità di vagliatura 20, vengono recuperate le frazioni plastiche 41, costituite dalle schede pulite, dai connettori e da altre parti in plastica. I componenti elettronici rimanenti passano poi all'unità di separazione magnetica 31, dalla quale si recupera una frazione di componenti elettronici ricca in ferro. I componenti rimanenti passano all'unità di separazione con correnti disperse 32, dalla quale si ottiene una frazione ricca in alluminio. Infine i componenti

rimasti vengono portati nell'unità di separazione dimensionale 33, dove vengono divisi con sistemi meccanici. Si ottengono quindi frazioni non utili 47 e i chips. Questi passano all'unità di macinazione 34, in cui vengono macinati in modo tale da esporre le parti metalliche in essi contenute e successivamente vengono portati all'unità di dissoluzione 10 per il recupero della frazione rimanente di oro e rame.

I seguenti esempi sono forniti a mero scopo illustrativo della presente invenzione e non devono essere intesi in senso limitativo dell'ambito di protezione come risulta dalle accluse rivendicazioni.

ESEMPIO DI LISCIVIAZIONE N.1

Preparazione della soluzione di lisciviazione

Si preparano 4 l di soluzione mescolando i seguente componenti:

- NaCl 600 g
- CuCO₃ 317 g
- HCl 36% 590 g
- Soluzione per la lisciviazione trasformatori 1l

La titolazione di 10 cc di questa soluzione con Na₂S₂O₃ 0.1 N richiede 8.9 cc (ossidanti 0.89 N).

Esecuzione della lisciviazione

Con la soluzione preparata viene attaccato un campione che rappresenta il campione medio di rottami. e che è stato preparato secondo la seguente ricetta:

| | | |
|-------------------------------|-------|---|
| Parte di contatti misti | 25.7 | g |
| Schede lisce senza componenti | 118.0 | g |
| Schede con componenti | 166.8 | g |
| Alimentazione della prova | 310.5 | g |



La soluzione viene portata a 75 °C dopo di che viene aggiunto il rottame. A questo punto si mette il reattore sotto agitazione. Ad intervalli di 1 h si campiona la soluzione per verificare il contenuto di ossidanti. Dopo 2 h si ferma la prova e si separa il liquido dai solidi per verificare gli effetti della lisciviazione. La parte solida viene cernita a mano, si fa una separazione magnetica e si può osservare quanto segue:

- Parte schede: tutte pulite con piste di rame sotto la vernice
- Parte magnetica: non si liscivierebbe più

- Parte non magnetica: c'è un pezzo di alluminio non verniciato
- Parte contatti in oro: che non sono completamente disfatti
- Parte fine con pagliuzze d'oro.

La parte non magnetica (3) e quella dei contatti in oro (4) viene rimessa a lisciviare usando un agitatore più veloce essendo state tolte le schede che tenderebbero a bloccarlo. Si ricomincia la lisciviazione e la si protrae per altre 2 h al termine delle quali si passa la dispersione su di un setaccio da 2 mm, si separa la parte > 2 mm (il pezzo di alluminio si è sciolto) e si filtra.

Si ottengono:

- 4.00 l di filtrato (titolazione: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.23 eq/l
- KMnO_4 0.76 eq/l)
- 2.9 g di solido > 2 mm tal quale
- 2.05 g di solido secco < 2 mm (che verrà attaccato in acqua regia)

La parte schede (1) ammonta a 177.7 g di cui 112.5 senza componenti.

La parte non magnetica (3) > 2 mm era così composta:

- 9.2 g di chips
- 5.2 g di condensatori cilindrici

- 3.6 g di condensatori vari
- 19.7 g di plastica (che verrà attaccato in acqua regia; sembra perfettamente pulito)
- 2.3 g di materiale vario

La parte magnetica (2) era così composta:

- 23.7 g di trasformatori
- 6.0 g di resistenze
- 4.9 g di pezzi che sembravano condensatori quadrati piccoli ma che in realtà si sono dimostrati pseudotrasformatori e che erano così composti:

- 1.7 g di ferro 34.7 %
- 1.7 g di rame 34.7 %
- 0.8 g di plastica 16.3 %
- 0.7 g di plastica con rame 14.3 %

- di condensatori quadrati piccoli
- 1.1 g di chips
- 0.8 g di materiale vario
- 9.7 g di condensatori parallelepipedi leggermene magnetici

Un pezzetto di questi sembrava essere dorato ed è stato messo in lisciviazione.

La parte non magnetica viene schiacciata in una cilindraia fino a ridurla a dimensioni < 1 mm. I condensatori si schiacciano ma non si rompono. Questo

succede anche alle "plastiche morbide". Tutto il resto tende a sbriciolarsi.

Si ipotizza di vagliare la parte magnetica su di un vaglio a maglie rettangolari da 3-4 mm x 30-40 mm in modo che passino i condensatori, le resistenze e i chips lasciando sul sopravaglio i trasformatori e i pseudotrasformatori.

Il sottovaglio viene poi passato nella cilindraia (morsa) e dalla separazione si recuperano:

- Parte magnetica con rame e ferro
- Parte magnetica e non con dimensioni > 5 mm (plastica e condensatori)
- Parte sbriciolata con metalli (chips, etc..) che ammonta a 10.9 g (perso del materiale durante l'operazione in cilindraia)

Su quest'ultima frazione viene condotto un attacco in 1 l di soluzione usata precedentemente per altre prove (titolazione: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.49 eq/l - KMnO_4 0.43 eq/l).

Dopo 1.5 h si termina la reazione e si filtra. La filtrazione, che all'inizio era buona, peggiora mano mano fino a diventare pessima. Si recuperano comunque:

- 1.02 l di filtrato
- 15.8 g di residuo secco che tal quale pesava 18.5

g (umidità 14.6 %)

Il residuo verrà attaccato con acqua regia per scopi analitici.

Analisi, bilancio e calcoli

L'analisi delle soluzioni ha dato il seguente risultato:

| Analisi (soluzioni) | | | | | | | | | | Totale (g) | | | |
|---|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|------------|--|--|--|
| | Ag (mg/l) | Au (mg/l) | Al (g/l) | Cu (g/l) | Fe (g/l) | Ni (mg/l) | Pb (g/l) | Sn (g/l) | Zn (g/l) | | | | |
| Soluzione iniziale (prima parte) 4,00 l | 10,0 | 0 | 0,0 | 57,0 | 0,19 | 0,045 | 0,0 | 0,0 | 0,095 | | | | |
| Soluzione finale (prima parte) 4,00 l | 26,5 | 0 | 3,04 | 62,2 | 1,72 | 0,209 | 1,20 | 2,32 | 0,305 | | | | |
| Soluzione iniziale (seconda parte) 1,00 l | 24,6 | 0 | 2,90 | 62,6 | 1,95 | 0,209 | 1,21 | 2,28 | 0,304 | | | | |
| Soluzione finale (seconda parte) 1,02 l | 83,0 | 0 | 2,98 | 58,2 | 2,76 | 0,282 | 1,22 | 2,13 | 0,307 | | | | |
| Quantità (soluzioni) | | | | | | | | | | Totale (g) | | | |
| Soluzione iniziale (prima parte) | 40 | 0 | 0 | 228 | 0,176 | 0,18 | 0 | 0 | 0,3784 | | | | |
| Soluzione finale (prima parte) | 106 | 0 | 12,152 | 248,8 | 4,288 | 0,836 | 4,8 | 9,284 | 1,2192 | | | | |
| Differenza prima parte | 66 | 0 | 12,152 | 20,8 | 3,312 | 0,656 | 4,8 | 9,284 | 0,8408 | | | | |
| Soluzione iniziale (seconda parte) | 24,6 | 0 | 2,90 | 62,60 | 1,10 | 0,21 | 1,21 | 2,26 | 0,30 | | | | |
| Soluzione finale (seconda parte) | 84,66 | 0 | 3,04 | 59,36 | 2,22 | 0,29 | 1,24 | 2,17 | 0,31 | | | | |
| Differenza seconda parte | 60,06 | 0 | 0,138 | -3,236 | 1,125 | 0,079 | 0,034 | -0,086 | 0,009 | | | | |
| Analisi (solidi) | | | | | | | | | | | | | |
| Fine residuo seconda iscrivazione 2,05 g | 1100 | 2100 | n.a. | 14,05 | 1,30 | 0,77 | 0,51 | n.a. | 0,11 | | | | |
| Plastica (> 2mm non magnetico) 19,7 g | 19 | 3 | n.a. | 2,30 | 0,006 | 0,06 | n.d. | n.a. | 0,12 | | | | |
| Residuo ultima iscrivazione 15,8 g | 70 | 450 | 0,37 | 1,45 | 0,51 | 0,08 | 0,13 | 0,81 | 0,012 | | | | |



ESEMPIO DI LISCIVIAZIONE N.2

Preparazione della soluzione di lisciviazione

Si usano 4 l di soluzione già usati in altre prove, e parzialmente riossidata con aria, per verificare la possibilità di operare con soluzione riciclata. La titolazione di 10 cc di questa soluzione con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N richiede 7.1 cc (ossidanti 0.71 N) con KMnO_4 0.1 N richiede 2.0 cc (riducenti 0.20 N).

Preparazione della soluzione di lisciviazione

Con la soluzione preparata viene attaccato un campione dove non sono presenti le schede vuote perché non danno indicazioni. Il campione è stato preparato secondo la seguente ricetta.

| | | |
|------------------------------|--------------|----------|
| Schede con contatti in oro | 64.6 | G |
| <u>Schede con componenti</u> | <u>217.5</u> | <u>G</u> |
| Alimentazione della prova | 282.1 | G |

Anche in questo caso la soluzione viene portata a 75 °C dopo di che viene aggiunto il rottame. A questo punto si mette il reattore sotto agitazione. Ad intervalli di 1 h si campiona la soluzione per verificare il contenuto di ossidanti. Dopo 2.5 h si ferma la prova e si separa il liquido dai solidi per

verificare gli effetti della lisciviazione. La parte solida viene cernita a mano, si fa una separazione magnetica e si può recuperare quanto segue:

- 4.0 l di filtrato (titolazione: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.45 eq/l
 - KMnO_4 0..48 eq/l)
- 2.0 g di residuo secco che t.q. pesava 5.00 g (umidità 60.0 %)
- 81.8 di schede (comprese dei 63.7 g di schede già rimosse)
- 34.8 g di plastica
- 101.7 g di materiale magnetico comprendente:
 - 57.1 g di trasformatori
 - 29.5 g di bobine
 - 9.2 g di condensatori
 - 4.2 g di chips
 - 1.0 g di resistenze
 - 0.7 g di materiale vario
- 21.5 g di materiale non magnetico comprendente:
 - 8.1 g di chips
 - 3.8 g di condensatori cilindrici
 - 4.3 g di condensatori vari
 - 5.3 g di materiale vario

Analisi, bilancio e calcoli

L'analisi delle soluzioni ha dato il seguente

risultato:

| Analisi (soluzioni) | Ag (mg/l) | A.I. (m.l) | Al (g/l) | Cu (g/l) | Fe (g/l) | Ni (mg/l) | Pb (g/l) | Sn (g/l) | Zn (g/l) |
|---------------------|--------------|---------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| Soluzione iniziale | 27,0 | 1 | 0,303 | 55,0 | 1,53 | 0,647 | 0,62 | 0,73 | 0,972 |
| Soluzione finale | 50,5 | 1 | 0,45 | 57,1 | 2,85 | 1,105 | 2,22 | 3,73 | 0,959 |

| Quantità (soluzioni) | Ag (mg) | A.I. (m.l) | Al (g) | Cu (g) | Fe (g) | Ni (g) | Pb (g) | Sn (g) | Zn (g) | Totale (g) |
|----------------------|------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| Soluzione iniziale | 108 | 1 | 1,212 | 220 | 6,12 | 2,588 | 2,48 | 2,916 | 3,488 | |
| Soluzione finale | 202 | 1 | 1,80 | 228,4 | 11,4 | 4,42 | 8,88 | 14,928 | 3,836 | 34,95 |
| Differenza | 94 | 1 | 0,588 | 8,4 | 5,28 | 1,832 | 6,4 | 12,012 | 0,348 | |

| Analisi (solidi) | Ag (g/l) | A.I. (g/l) | Al (%) | Cu (%) | Fe (%) | Ni (%) | Pb (%) | Sn (%) | Zn (%) |
|-------------------------------|-------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Fine residuo di lisciviazione | 2 g | 20,0 | n.a. | 20,9 | 2,61 | 0,48 | 0,98 | n.a. | 0,35 |

ESEMPIO DI LISCIVIAZIONE N.3

Preparazione della soluzione di lisciviazione

Si prepara 4 l di soluzione Attraverso la seguente ricetta:

- NaCl 800 g
- CuCO₃ 400 g
- HCl 36 % 720 g

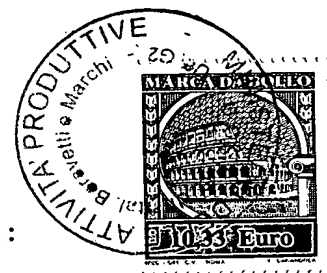
La titolazione di 10 cc di questa soluzione con Na₂S₂O₃ 0.1 N richiede 8.9 cc (ossidanti 0.89 N).

Esecuzione della lisciviazione

Si prepara un campione secondo la seguente ricetta:

| | | |
|------------------------------|-------|---|
| Schede con contatti in oro | 33.0 | G |
| Schede senza contatti in oro | 248.2 | G |
| Alimentazione della prova | 281.2 | G |

Anche in questo caso la soluzione viene portata a 75 °C dopo di che viene aggiunto il rottame. A questo punto si mette il reattore sotto agitazione. Ad intervalli di 1 h si campiona la soluzione per verificare il contenuto di ossidanti. Dopo 2 h si ferma la prova, si tolgono le schede pulite (senza più nessun componente) e i trasformatori (per separazione magnetica), si aggiungono 426.7 g di altre schede e si continua per altre 2.5 h. Al



termine di questo periodo si separa il liquido dai solidi per verificare gli effetti della lisciviazione. La parte solida viene cernita a mano, si fa una ulteriore separazione magnetica e si può recuperare quanto segue:

- 4.0 l di filtrato (titolazione: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.61 eq/l
- KMnO_4 0..36 eq/l)
- 2.0 g di residuo secco
- 107.7 di schede (prima fase)
- 408.7 di schede (seconda fase)
- 18.4 g di plastica (c'è ancora del metallo che però non sembra oro. Per attacco con acqua regia si dimostra che tutto l'oro è stato staccato durante la lisciviazione con CuCl_2)
- 101.0 g di materiale magnetico comprendente:
 - 51.5 g di trasformatori (n° 6)
 - 39.3 g di bobine (n° 8)
 - 5.9 g di condensatori
 - 3.0 g di chips
 - 1.3 g di resistenze
- 17.1 g di materiale non magnetico comprendente:
 - 7.3 g di chips
 - 4.9 g di condensatori cilindrici
 - 4.9 g di condensatori parallelepipedi

Analisi, bilancio e calcoli

L'analisi delle soluzioni ha dato il seguente risultato:

| Analisi (soluzioni) | | Ag | Au | Al | Cu | Fe | Ni | Pb | Sn | Zn |
|-----------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | (mg/l) | (mg/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (mg/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) |
| Soluzione iniziale | 4,00 l | 10,0 | 0 | 0,000 | 54,9 | 0,00 | 0,000 | 0,00 | 0,00 | 0,000 |
| Soluzione finale prima fase | 4,00 l | 25,5 | 0 | 0,203 | 57,9 | 0,87 | 0,075 | 1,47 | 3,54 | 0,089 |
| Soluzione finale | 4,00 l | 28,1 | 0 | 0,281 | 50,5 | 0,92 | 0,082 | 1,89 | 3,54 | 0,102 |

| Quantità (soluzioni) | | Ag | Au | Al | Cu | Fe | Ni | Pb | Sn | Zn | Totale |
|--------------------------------|--|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|--------|
| | | (mg) | (mg) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) | (g) |
| Soluzione iniziale | | 40 | 0 | 0 | 219,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Soluzione finale prima fase | | 102 | 0 | 0,8 | 231,6 | 3,50 | 0,300 | 5,88 | 14,16 | 0,397 | |
| Soluzione finale | | 112 | 0 | 1,12 | 242,4 | 3,67 | 0,328 | 6,76 | 14,16 | 0,406 | |
| Differenza (finale - iniziale) | | 72,4 | 0 | 1,124 | 22,8 | 3,67 | 0,328 | 6,76 | 14,16 | 0,406 | 49,32 |

| Analisi (solidi) | | Ag | Au | Al | Cu | Fe | Ni | Pb | Sn | Zn |
|-------------------------------|-----|-------|-------|-----|------|------|------|------|-----|------|
| | | (g/t) | (g/t) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| Fine residuo di lisciviazione | 2 g | 2100 | 2010 | n.a | 20,9 | 2,61 | 0,48 | 0,98 | n.a | 0,35 |

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per recuperare metalli, in particolare metalli preziosi, da rottami di elettronica, caratterizzato dal fatto di comprendere
 - una fase di lisciviazione in cui detti rottami di elettronica sono posti a contatto con una soluzione di lisciviazione comprendente cloruro rameico ed uno o più alogenuri alcalini idonei a complessare le specie metalliche in soluzione, per ottenere lo scioglimento dei metalli esposti a detta soluzione, ad eccezione dell'oro,
 - una fase di recupero dell'oro in forma solida.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detti alogenuri alcalini della soluzione di lisciviazione sono cloruri alcalini scelti dal gruppo comprendente cloruro di sodio, cloruro di potassio, e loro miscele.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che detta fase di lisciviazione viene realizzata ad una temperatura compresa tra 50 e 105°C.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta fase di lisciviazione viene realizzata ad una temperatura compresa tra 70 e 90°C per un tempo di 1 h - 3 h.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, caratterizzato dal fatto che detta soluzione di lisciviazione ha un pH compreso nell'intervallo tra 0 e 3.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5, caratterizzato dal fatto che detta soluzione di lisciviazione ha un contenuto in rame compreso tra 20 e 50 g/l.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, caratterizzato dal fatto che prima della fase di recupero dell'oro viene realizzata una fase di vagliatura, in cui la soluzione lisciviante con i residui di oro è separata dalle frazioni solide.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-7, caratterizzato dal fatto che detta fase di recupero dell'oro è realizzata mediante filtrazione.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-8, caratterizzato dal fatto di comprendere un'ulteriore fase di recupero dell'argento dalla soluzione di lisciviazione.

10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-9, caratterizzato dal fatto di comprendere un'ulteriore fase di recupero del rame



dalla soluzione di lisciviazione.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che la soluzione di lisciviazione per gorgogliamento con aria produce un precipitato a base di idrossido di ferro e ossido di stagno riossidando contemporaneamente il cloruro rameoso a cloruro rameico.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che la soluzione viene fatta ricircolare alla fase di lisciviazione dopo aver recuperato detto precipitato per filtrazione.

13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-12, caratterizzato dal fatto che le frazioni solide, recuperate dalla fase di vagliatura, sono sottoposte a

- flottazione per separare le schede ed il materiale plastico,
- separazione magnetica per recuperare la frazione ricca in ferro dei componenti dei circuiti elettronici
- separazione con correnti parassite per separare la frazione ricca in alluminio.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato dal fatto che i componenti elettronici non separati comprendenti i chips sono macinati e

fatti ricircolare alla fase di lisciviazione per il
recupero delle rimanenti frazioni di metalli.

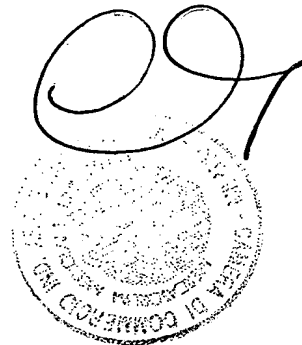
Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

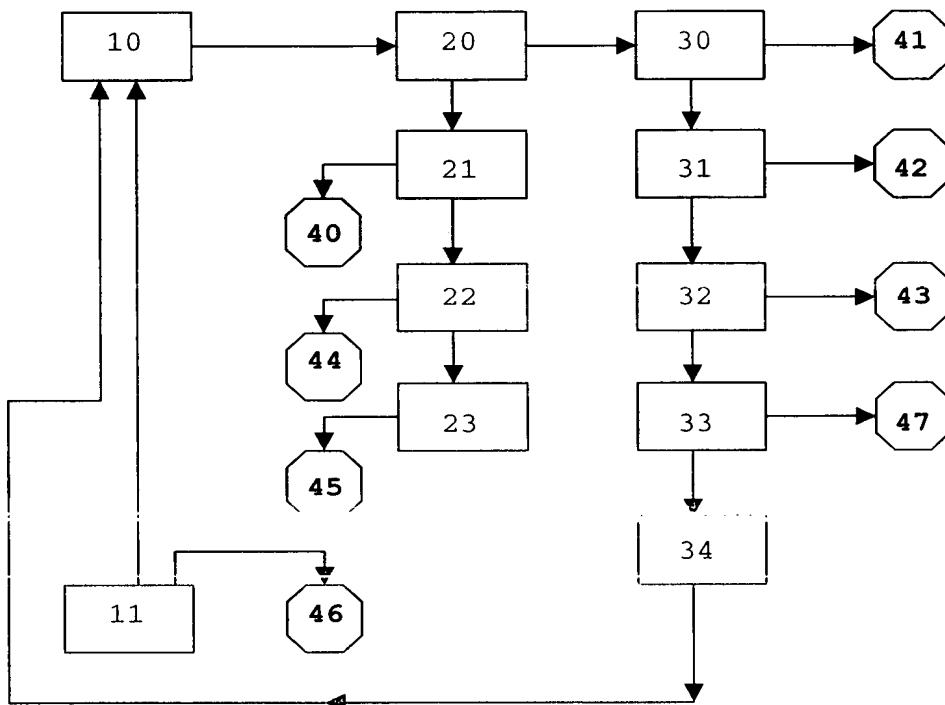
CA

I MANDATARI

(firma)

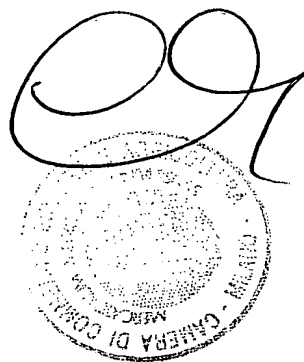
(per sé e per gli altri)





MI 7003 A 0 00 468

FIGURA 1



I MANDATARI

(firma)

(per sé e per gli altri)